بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش ماده چگال

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جذب گاز بر روی صفحه گرافین

استادان راهنما:

دکترامیر سید حسن روضاتیان

دکتر امین اله واعظ

پژوهشگر:

مریم خراطها

اسفندماه ۱۳۹۰

ابتکارات مطالعات، نتایج بر مترتب مادی حقوق کلیه
نامه پایان این موضوع تحقیق از ناشی های نوآوری و
.است اصفهان دانشگاه به متعلق

شیوه نگارش پایان نامه رعایت شده است.

دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش ماده چگال خانم مریم خراطها

تحت عنوان

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جذب گاز روی صفحه گرافن

در تاریخ ۹۰/۱۲/۱۰توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه عالی.....به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای اول پایان نامه دکترامیر سید حسن روضاتیان با مرتبه علمی استادیار امضا

۲- استاد راهنمای دوم پایان نامه دکترامین اله واعظ با مرتبه علمی استادیار امضا

۳- استاد داور داخل گروه دکترامیر لهراسبی با مرتبه علمی استادیار امضا

۴- استاد داور خارج گروه دکتریوسف جمالی با مرتبه علمی استادیار امضا

امضای مدیر گروه

گروه فیزیک
University of Isfahan
Department of Physics

قدرردانی:

"حمد و سپاس پروردگار مهربانم که همچون همیشه یار و یاور من بوده و هرگز از الطاف و نصیب نکذاشته است"

بر خود لازم می دانم که از استادان راهنمای پایان نامه ام آقایان دکتر امیر سید حسن روضاتیان و دکتر امین الواعظ تشکر کنم.

من از استاد توانمندم آقای دکتر **واعظ** به خاطر راهنمایی ها، دلگرمی ها و پشتیبانی های دلسوزانه شان تشکر ویژه ای دارم. از اینکه در دلوچک خود پرورش دادند، به خود می بالم. موفقیت های بیش از پیش را برای ایشان آرزو دارم.

از استادان محترم آقایان دکتر امیر مهرابی داور محترم داخل کرده و دکتر یوسف جلالی داور از جهد خارج کرده که زحمت داوری پایان نامه ام را کشیدند، سپاسگزارم. عمری پربار را برای ایشان آرزومندم.

قدردان تمامی صبوری های خانواده عزیزم هستم.

مریم حراطها

اسفندماه ۱۳۹۰

ما را تمام لذت هستی به جستجوست

در پشت چارچرخه‌ای فرسوده

کسی خطی نوشته بود:

"من کشته‌ام نبود تو دیگر نکرد نیست!

این آیه ملال

در من هزار مرتبه تکرار لذت و لذت

چشم بر ای این همه سرسنگی گریست

چون دوست در برابر خود می نشاندمش

تا عرصه ی بگوی و مگوی می گشاندمش

در جستجوی آبی حیات؟ در پیلران ظلمات آیا؟ در آرزوی رحم؟ عدالت؟ دنبال عشق؟ دوست؟ .....

ما سیر گشته ایم!

و آن هیچ با چراغ همی لذت....

آیا تو نیز چون او انسانت آرزوست؟

لرگشته‌ای بمان ولگر خواستی بدان

ما را تمام لذت زندگی به جستجوست

پویندگی تمامی معنای زندگی است

هر لز نکردیست سزاوار مردنیست!

"فریدون مسیری"

چکیده

گرافین یکی از گونه‌های اتم کربن است که در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران زیادی را در سراسر دنیا به خود جلب کرده است. گرافین بلوری دوبعدی به ضخامت یک اتم کربن است و در آن اتم‌های کربن در یک شبکه لانه زنبوری شش‌گوشی به سختی با همدیگر پیوند دارند. ویژگی‌های چند منظوره گرافین تاکنون از رشد تصاعدی برخوردار بوده‌اند و باعث شده‌اند که این ماده به عنوان نامزدی مناسب برای محدوده وسیعی از کاربردها در علوم و فناوری نانو معرفی شود. یکی از کاربردهای جدیدی که برای این ماده ارائه شده، استفاده از آن برای ساخت حسگرهای گازی بسیار حساس است. به نظر می‌رسد ساختار دوبعدی و ویژگی‌های یکتای دیگر گرافین، باعث شده تا این ماده توانایی تبدیل شدن به یک حسگر گازی بسیار حساس که قادر به شناسایی حتی یک اتم هست، را داشته باشد. با توجه به اینکه گرافین‌های ساخته شده در آزمایشگاه معمولاً دارای نقص هستند، به همین دلیل لازم است علاوه برگرافین کامل، گرافین نقص‌دار هم برای بررسی ویژگی حسگری مورد بررسی قرار گیرد. در این پایان‌نامه جذب گاز زنون روی گرافین کامل و هم‌چنین روی گرافین نقص‌دار مورد بررسی قرار گرفته است. زنون یکی از عنصرهای خانواده گازهای بی اثر است که در صنعت خودروسازی، ساخت لامپ‌های درخشنده دوربین‌های عکاسی، ساخت لیزر و به عنوان داروی بی-هوشی کاربرد دارد. روشی که در این پایان‌نامه برای بررسی جذب گاز روی گرافین مورد استفاده قرار گرفته، روش شبیه-سازی دینامیک مولکولی است. این روش به عنوان پلی بین روش‌های نظری و تجربی در نظر گرفته می‌شود و برای مطالعه‌ی ویژگی‌های وابسته به زمان دستگاهی از اتم‌های یا مولکول‌ها به کار می‌رود. مهم‌ترین بخش هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انتخاب پتانسیل مناسب برای برهم‌کنش بین ذره‌ها است. به طور کلی نتیجه‌ی شبیه‌سازی وابسته به این انتخاب است. در این پایان‌نامه برای برهم‌کنش اتم‌های کربن–کربن از پتانسیل نوع اول برنر و برای برهم‌کنش اتم-های زنون–زنون و کربن–زنون از پتانسیل دو ذره‌ای لنارد–جونز استفاده شده است. در نهایت با انجام شبیه‌سازی و محاسبه‌ی کمیت‌ها، فرآیند جذب مشابهی برای دستگاه گرافین کامل و گاز و هم‌چنین گرافین نقص‌دار و گاز مشاهده شده است. با محاسبه‌ی پوشش روی صفحه گرافین کامل و نقص‌دار، مشخص شد که اتم‌های گاز زنون از بیشینه جایگاه‌های جذب روی صفحه استفاده می‌کنند و به همین دلیل صفحه گرافین کامل و نقص‌دار می‌توانند نامزد بسیار مناسبی برای جذب گاز زنون باشند. هم‌چنین با محاسبه‌ی مقدار انرژی بستگی برای جذب گاز روی صفحه گرافین کامل و نقص‌دار و مقایسه آن با محدوده انرژی بستگی تعریف شده برای جذب فیزیکی و شیمیایی، مشخص شد که فرآیند جذب در هر دو صفحه، فرآیند جذب فیزیکی است و اتم‌های زنون با اتم‌های کربن پیوند ضعیفی برقرار می‌کنند. گرمای جذب و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت کمیت های دیگری هستند که در این شبیه‌سازی محاسبه شده‌اند.

واژگان کلیدی: گرافین، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، جذب گاز، گرافین نقص‌دار

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه‌ای بر گرافین و ویژگی‌های آن

۱-۱) مقدمه ۱

۱-۲) روش‌های ساخت گرافین ۴

۱-۲-۱) روش برنشانی بخار شیمیایی (CVD) ۵

۱-۲-۲) روش تراش دادن ۵

۱-۲-۳) روش رشد روآراستی ۵

۱-۲-۴) روش شیمی مرطوب ۶

۱-۳)گرافین نقص‌دار ۶

۱-۴) ویژگی‌ها وکاربردهای گرافین ۷

۱-۴-۱) ویژگی‌های الکترونی ۸

۱-۴-۲) ویژگی نوری ۹

۱-۴-۳) ویژگی‌های گرمایی ۱۰

۱-۴-۴) ویژگی‌های مکانیکی ۱۱

۱-۴-۵) ویژگی حسگری گرافین ۱۱

۱-۴-۵-۱) سازوکار حسگرهای شیمیایی گرافینی ۱۱

۱-۴-۵-۲) مقایسه حسگرهای گرافینی با حسگرهای حالت جامد ۱۲

۱-۵) پژوهش‌های دیگران در مورد ویژگی حسگری گرافین ۱۲

۱-۵-۱) پژوهش‌های نظری ۱۳

۱-۵-۲)پژوهش‌های تجربی ۱۷

فصل دوم: بررسی ترمودینامیکی جذب گاز روی سطح جامد

۲-۱) تعادل ترمودینامیکی در دستگاه‌های گاز-جامد ۲۰

۲-۲)گرمای جذب ۲۶

عنوان **صفحه**

۲-۳) انرژی بستگی ۲۹

۲-۴) انواع جذب ۳۰

۲-۴-۱) جذب فیزیکی ۳۰

۲-۴-۲) جذب شیمیایی ۳۱

فصل سوم: معرفی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۳-۱) مقدمه ۳۳

۳-۲) توانایی‌ها ومحدودیت‌های روش دینامیک مولکولی ۳۶

۳-۳) روش‌های استفاده شده در شبیه‌سازی ۳۸

۳-۳-۱) شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) ۳۸

۳-۳-۲) قطع پتانسیل ۴۰

۳-۳-۳) فهرست همسایه‌ها ۴۱

۳-۴) ایجاد شرایط نخستین ۴۳

۳-۵) انتخاب پتانسیل بین ذره‌ای ۴۴

۳-۶) انتگرال‌گیری از معادله‌های حرکت ۵۰

۳-۶-۱) الگوریتم ورله ۵۱

۳-۶-۲) الگوریتم ورله سرعتی ۵۲

۳-۷) تعادل‌رسانی دستگاه ۵۳

۳-۸) نمونه‌برداری و محاسبه‌ی کمیت‌های مهم در شبیه‌سازی ۵۳

۳-۸-۱) انرژی کل ۵۴

۳-۸-۲) دما ۵۵

۳-۸-۳) فشار ۵۵

۳-۸-۴) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت (C_V) ۵۷

۳-۸-۵) تابع توزیع شعاعی ۵۷

عنوان **صفحه**

۳-۱۰) تصحیح بلند برد پتانسیل ۶۰

۳-۱۱) هنگردها در دینامیک مولکولی ۶۱

۳-۱۱-۱) هنگرد بندادی (NVT) ۶۱

۳-۱۱-۲) تثبیت پارامترهای هنگرد NVT ۶۲

۳-۱۲) خطاها در دینامیک مولکولی ۶۳

فصل چهارم: نتایج

۴-۱) مقدمه ۶۵

۴-۲) مشخصه‌های دستگاه شبیه‌سازی ۶۶

۴-۳) جذب Xe روی گرافین کامل (بدون نقص) ۶۹

۴-۳-۱) ایجاد شرایط نخستین ۶۹

۴-۳-۲) متعادل‌سازی ۷۰

۴-۳-۳) نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی جذب **Xe** روی گرافین کامل ۷۶

۴-۴) جذب Xe روی گرافین نقص‌دار ۹۶

۴-۴-۱) ایجاد شرایط نخستین ۹۶

۴-۴-۲) متعادل سازی ۹۶

۴-۴-۳) نتیجه‌های به‌دست آمده از جذب گاز **Xe** روی گرافین نقص‌دار ۹۹

نتیجه‌گیری کلی ۱۱۰

پیشنهادها ۱۱۲

پیوست: محاسبه‌ی نیروی برنر ۱۱۳

منابع ۱۲۱

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل(۱-۱) تولید شکل‌های مختلف کربنی از گرافین ۲

شکل(۱-۲) نمودار کاربردها برای شرکت‌های فعال در زمینه گرافین ۳

شکل (۱-۳) چگونگی تشکیل نقص SW در گرافین ۷

شکل(۱-۴) مقایسه شفافیت گرافین تک لایه‌ای و دولایه‌ای با هوا ۹

شکل(۲-۱) تغییر θ بر حسب فشار موجود در دستگاه بر اساس رابطه لانگمویر ۲۵

شکل (۳-۱) نقش دوگانه‌ی مطالعه‌های شبیه‌سازی ۳۵

شکل(۳-۲) شرایط مرزی دوره‌ای در یک یاخته دوبعدی ۳۹

شکل(۳-۳) مشخص کردن لیست همسایه‌های ذره ۱ ..... ۴۲

شکل(۳-۴) شعاع قطع برای هر اتم کربن در شبکه گرافین برای پتانسیل برنر ۴۷

شکل(۳-۵) زاویه پیوند بین ij و ik ۴۸

شکل(۳-۶) تغییر پتانسیل لنارد-جونز برحسب فاصله ۵۰

شکل(۳-۷) نمودار تابع توزیع شعاعی برای ساختار نشان داده شده در بالای شکل ۵۹

شکل(۴-۱) ساختارصفحه‌ی گرافین کامل شبیه‌سازی شده ۶۷

شکل(۴-۲) تغییر میانگین انرژی پتانسیل اتم‌های گاز نسبت به شعاع قطع‌های متفاوت ۶۸

شکل(۴-۳) تغییر شکل صفحه‌ی گرافین از لبه‌ها بدون به کار بردن شرایط مرزی دوره‌ای ۷۱

شکل(۴-۴) چگونگی پایداری صفحه گرافین ۷۲

شکل(۴-۵) تغییر سرعت‌های نخستین مناسب برای اتم‌های گاز ۷۵

شکل (۴-۶) ساختار ۲۰۰اتم Xe در روی صفحه گرافین در دمای ۱۲۰K در ۱۲۰ps ۷۹

شکل(۴-۷) ساختار کاملاً متعادل از ۹۰۰ اتم جذب شده بر روی صفحه‌ی گرافین ۸۰

شکل(۴-۸) صفحه (۱۱۱) ساختار FCC زنون و مقدار پارامترشبکه قراردادی آن ۸۱

شکل (۴-۹) تصویر لحظه‌ای از جذب ۲۰۰ اتم Xe در دمای ۱۱۰K در ۱۲۰ps ۸۲

عنوان **صفحه**

شکل(۴-۱۰) نمودار تعداد اتم‌های جذب شده بر حسب فشار موجود در دستگاه گرافین کامل.....۸۳

شکل(۴-۱۱) نمودار تعداد اتم‌های جذب شده بر روی سطح گرافین کامل در زیر پوشش اشباع ۸۴

شکل (۴-۱۲) تصویرهای لحظه‌ای از فرآیند جذب ۱۵۰۰ اتم Xe بر روی گرافین کامل ۸۵

شکل(۴-۱۳) انواع مُدهای رشد اتم‌ها روی سطح جامد..... ۸۶

شکل (۴-۱۴) تابع توزیع شعاعی برحسب فاصله جدایی $r(\text{Å})$ اتم‌ها برای گرافین کامل..... ۸۷

شکل (۴-۱۵) نمودار $\ln p$ برحسب $\frac{۱}{T}$ در پوشش مشخص..... ۸۹

شکل (۴-۱۶) نمودار q_{st} برحسب تعداد اتمهای جذب شده روی سطح گرافین کامل..... ۹۰

شکل(۴-۱۷) نمودار E برحسب T در دستگاه گرافین کامل.....۹۵

شکل(۴-۱۸) نمودارظرفیت گرمایی ویژه بر حسب تعداد ذره‌ها دستگاه گرافین کامل.....۹۵

شکل (۴-۱۹) صفحه گرافین به ابعاد ۶۶/۷۴Å × ۵۷/۹۹Å و۵ نقص SW درون آن در دمای ۹۰K..... ۹۹

شکل(۴-۲۰) تصویرهای لحظه‌ای از جذب ۱۵۰۰ اتم Xe در دمای ۱۰۰K روی گرافین نقص‌دار ۱۰۰

شکل (۴-۲۱) نمودار تعداد گازهای جذب شده برحسب فشار موجود در دستگاه گرافین نقص‌دار ۱۰۱

شکل(۴-۲۲) ساختار اتم‌های Xe جذب شده روی صفحه‌ی گرافین نقص‌دار.....۱۰۲

شکل(۴-۲۳) تصویر لحظه‌ای از فرآیند جذب ۳۰۰۰ اتم روی گرافین نقص‌دار ۱۰۳

شکل (۴-۲۴) تابع توزیع شعاعی برحسب فاصله جدایی $r(\text{Å})$ در دستگاه گرافین نقص‌دار ۱۰۴

شکل(۴-۲۵) نمودار q_{st} برحسب تعداد اتم جذب شده روی سطح گرافین نقص‌دار.....۱۰۵

شکل(۴-۲۶) نمودار E برحسب T در دستگاه گرافین نقص‌دار.....۱۰۹

شکل(۴-۲۷) نمودار ظرفیت گرمایی ویژه بر حسب تعداد ذره‌ها در دستگاه گرافین نقص‌دار.....۱۰۹

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول(۱-۱) مقایسه تحرک پذیری الکترون در گرافین با ماده‌های دیگر.....۸

جدول(۳-۱) پارامترهای اتم کربن در پتانسیل برنر.....۴۹

جدول(۴-۱) فاصله همسایه‌های اول اتم کربن در گرافین برحسب دما ۷۳

جدول(۴-۲) متوسط تعداد اتم‌های گاز جذب شده در ۵۰۰۰۰گام آخر در گرافین کامل و۹۰K..... ۷۸

جدول(۴-۳) تفسیر قله‌های نمودار $g(r)$ بر حسب r برای گرافین کامل ۸۸

جدول(۴-۴) مقدار انرژی بستگی برای پوشش‌های کم گرافین کامل با استفاده از رابطه (۲-۳۷) ۹۱

جدول (۴-۵) انرژی بستگی در پوشش کم در گرافین کامل با استفاده از رابطه (۲-۳۸) ۹۲

جدول (۴-۶)انرژی بستگی در پوشش زیاد برای لایه اول گاز جذب شده روی سطح گرافین کامل.....۹۲

جدول (۴-۷) انرژی بستگی در پوشش زیاد روی گرافین کامل با استفاده از رابطه (۲-۳۸)..... ۹۳

جدول(۴-۸) مقدارهای انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، انرژی کل دستگاه گرافین کامل و ۱۵۰۰ ذره گاز.....۹۴

جدول(۴-۹) تفسیر تابع توزیع شعاعی برای گرافین نقص‌دار ۱۰۴

جدول (۴-۱۰) مقدار انرژی بستگی در پوشش کم برای گرافین نقص‌دار با استفاده از رابطه (۲-۳۷) ۱۰۶

جدول (۴-۱۱) مقدار انرژی بستگی در پوشش کم با استفاده از رابطه (۲-۳۸) برای گرافین نقص‌دار ۱۰۶

جدول (۴-۱۲) انرژی بستگی در پوشش زیاد برای لایه‌ی اول گاز جذب شده روی سطح گرافین نقص‌دار ۱۰۷

جدول(۴-۱۳) مقدار انرژی بستگی در پوشش زیاد برای گرافین نقص‌دار با استفاده از رابطه (۲-۳۸).....۱۰۷

جدول(۴-۱۴) مقدارهای انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، انرژی کل دستگاه گرافین نقص‌دار و ۱۵۰۰ ذره گاز.....۱۰۸

پیش‌گفتار

در این پایان‌نامه با روش محاسباتی دینامیک مولکولی، فرایند جذب گاز زنون روی صفحه‌ی گرافین کامل و نقص-دار شبیه‌سازی شده است.

در فصل اول این پایان‌نامه ابتدا گرافین معرفی شده و سپس رایج‌ترین روش‌های ساخت آن بیان می‌شود. سپس انواع نقص در گرافین و مهم‌ترین ویژگی‌های آن توضیح داده می‌شوند. در بین ویژگی‌های گرافین ویژگی حسگری آن مورد توجه زیادی بوده است. به همین دلیل این ویژگی و ارتباط آن با مفهوم جذب بیشتر توضیح داده می‌شود. بعد از آن حسگرهای گرافینی با حسگرهای حالت جامد مقایسه می‌شوند. در انتهای این فصل پژوهش‌های دیگران در مورد جذب گاز روی گرافین کامل و گرافین نقص‌دار به دو دسته کلی نظری و تجربی طبقه‌بندی شده و نتیجه‌های به‌دست آمده از آن‌ها به صورت خلاصه بیان می‌شود.

در فصل دوم از جنبه ترمودینامیکی و آماری فرآیند جذب گاز روی سطح جامد توضیح داده می‌شود. حالت تعادل بین فاز گازی و فاز جذب شده روی یک سطح بیان می‌شود و بعد از آن در مورد چگونگی محاسبه‌ی کمیت‌های مهم در فرآیند جذب مانند گرمای جذب و انرژی بستگی و هم‌چنین انواع جذب توضیح‌هایی ارائه می‌شود.

در فصل سوم روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و خوبی‌ها و بدی‌های آن توضیح داده می‌شود. بعد از آن مرحله‌های شبیه‌سازی به ترتیب انجام آن‌ها بیان می‌شوند. سپس تمامی روش‌های مورد استفاده در شبیه‌سازی دستگاه گرافین وگاز و هم‌چنین پتانسیل‌های مورد استفاده در شبیه‌سازی شرح داده می‌شوند. در انتهای این فصل هم در مورد چگونگی محاسبه‌ی کمیت‌های گوناگون در شبیه‌سازی توضیح‌هایی داده می‌شود.

در فصل چهارم ابتدا چگونگی انجام شبیه‌سازی دستگاه مورد نظر توضیح داده می‌شود. سپس مشخصه‌های دستگاه شبیه‌سازی بیان می‌شود. بعد از آن مرحله‌های شبیه‌سازی و نتیجه‌های به‌دست آمده از آن، نخست برای دستگاه گرافین کامل وگاز و بعد از آن برای دستگاه گرافین نقص‌دار و گاز ارائه می‌شود. در انتهای پایان‌نامه سعی می‌شود نتیجه‌های به-دست آمده از شبیه‌سازی‌ها تفسیر شوند.

فصل اول

مقدمه‌ای برگرافین و ویژگی‌های آن

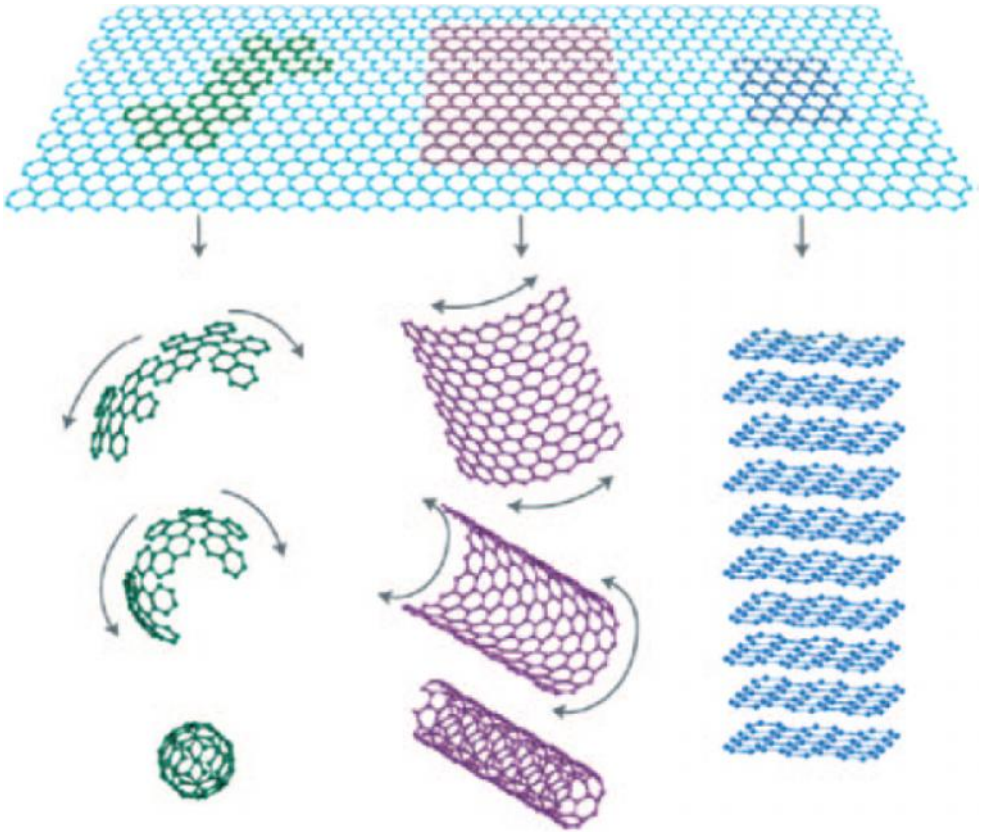
۱-۱) مقدمه

طبیعت،کربن را به عنوان عنصری پایه برای زندگی انتخاب کرده و دلیل این انتخاب هم تنوع بسیار زیاد شکل اتم‌های کربن یا گونه‌های مختلف این عنصر می‌باشد. پیوندهای بین اتم‌های کربن معمولاً از نوع کوالانسی هستند و بنابراین خیلی قوی به همدیگر متصل شده‌اند. در واقع سخت‌ترین ماده‌های روی زمین از کربن ساخته شده‌اند.کربن خالص را در چندین گونه متفاوت می‌توان پیداکرد. این گونه‌های مختلف شامل الماس، گرافیت، فولرین، نانو لوله و جدیدترین عضو این خانواده، گرافین می‌شوند. صفحه‌ی گرافین یک بلور دوبعدی به ضخامت یک اتم کربن است و در آن اتم‌های کربن در یک شبکه لانه زنبوری شش گوشی با پیوندهای sp^2 به سختی به همدیگر پیوند خورده‌اند.

این ماده نخستین بار درسال ۲۰۰۴ در آزمایشگاه به صورت تکی توسط آندره گیم[1] وکنستانتین[2] نوسلوف ساخته شد [۱] و از آن به بعد پژوهش‌های زیادی برای ساخت آن به روش‌های دیگر و هم‌چنین برای بررسی ویژگی‌های فوق‌العاده‌اش انجام شده است. از این ماده برای توصیف مواد با پایه کربن به صورت گسترده استفاده می‌شود. همان‌گونه که در شکل(۱-۱) مشاهده می‌شود[۲]، گرافیت سه بعدی ازلایه‌های دوبعدی گرافین تشکیل

[1] Andre Geim
[2] Konstantin Novoselove

شده است. هم‌چنین صفحه گرافین را می‌توان به صورت نانو لوله‌های یک بعدی لوله کرد و یا اینکه آن‌ها را به شکل فولرین‌های صفربعدی درآورد.



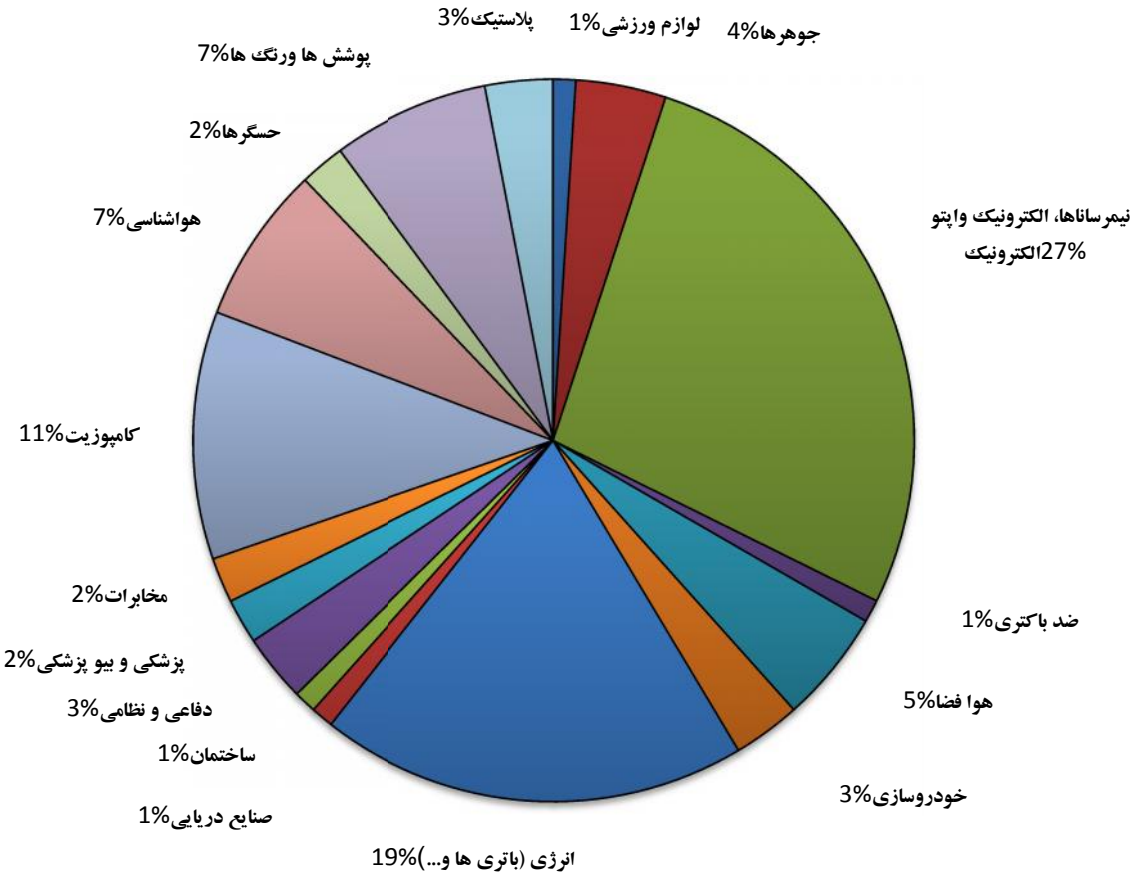
الف)گرافیت **ب)نانو لوله** **پ)فولرین**

شکل(۱-۱) تولید شکل‌های مختلف کربنی از گرافین الف)گرافیت ب)نانو لوله پ)فولرین [۲]

ساختارهای گوناگون کربن تفاوت‌های زیادی دارند. در الماس هر اتم کربن با چهار اتم دیگر پیوند دارد و هرکدام از چهار الکترون پوسته آخر به اتم‌های دیگر وابسته است. در مقابل، اتم کربن در گرافین با سه اتم کربن دیگر پیوند برقرار می‌کند و الکترون مشترک بین این سه پیوند حرکت می‌کند و به علت همین الکترون، گرافین یک نیم‌فلز فوق‌العاده است در حالی‌که الماس نارسانا است.

گرافین فراوانی زیادی در طبیعت دارد. این ماده را می‌توان در گرافیت موجود در نوک مداد یافت و به نوعی هر شخصی با این ماده سر و کار دارد. به طورکلی نظم بالا و عاری از دررفتگی این بلور و هم‌چنین نازک‌ترین ماده شناخته شده در طبیعت و با این وجود ۱۰۰ برابر محکم‌تر از ساختار فلزی فولاد شگفتی حاصل از این ماده را بیشتر کرده و این ماده را به عنوان سخت‌ترین ماده موجود در طبیعت معرفی کرده است.گرافین از لحاظ زیست

محیطی یک ماده پاک محسوب می‌شود و قابلیت برگشت‌پذیری به محیط را دارد. به همین دلیل و به علت بعضی از ویژگی‌های منحصر به فردش، استفاده از این ماده در ساخت قطعه‌های الکترونیکی، مکانیکی، حسگرها و ... روز به روز در حال افزایش است. در شکل(۱-۲) نمودارکاربردها برای شرکت‌های فعال در زمینه گرافین نشان داده شده است. این نمودار توسط شرکت فیوچر مارکت[1] در اواخر سال ۲۰۱۱ میلادی ارائه شد و درآن بازار مصرف نهایی شرکت‌های گرافین و محصول‌های آن‌ها به صورت درصد نشان داده شده است [۳].



شکل(۱-۲) نمودار کاربردهای گرافین در شرکت‌های فعال در زمینه گرافین [۳]

بیش از هفتاد سال قبل وجود این ماده دو بعدی به صورت پایدار غیر ممکن بود. لاندائو[2] و پیرس[3] در مورد پایداری یک بلور دو بعدی از لحاظ ترمودینامیکی، بحث‌های زیادی کردند[۲]. نظریه آن‌ها به این موضوع اشاره

[1] Future Markets
[2] Landau
[3] Peierls

می‌کرد که توزیع نوسان‌های گرمایی در شبکه‌ی بلوری با ابعاد کم منجر به جابجایی اتم‌ها در دماهای محدود می‌شود و این جابجایی با فاصله بین اتمی قابل مقایسه است و به نوعی ساختار بلور را تغییر می‌دهد. این بحث‌ها بعدها هم توسط مرمین[1] ادامه پیدا کرد و به‌وسیله مشاهده‌های تجربی هم تأیید شد. نشان داده شدکه دمای ذوب یک فیلم نازک با کاهش ضخامت به سرعت کم شده و فیلم ناپایدار می‌شود. درحالت ناپایداری، اتم‌های فیلم یا به صورت جزیره‌های جدا از هم قرار می‌گیرند و یا اینکه کاملاً تجزیه می‌شوند. این اتفاق در ضخامت‌های در حدود ۱۰ لایه‌ی اتمی مشاهده شده است [۲]. به همین دلیل تک لایه‌های اتمی که تا آن زمان شناخته شده بودند، تنها قسمتی از یک ساختار سه بعدی بزرگتر بودند که به روش رشد روآراستی[2] بر روی یک تک بلور با تطبیق ساختار بلوری‌اش قرارگرفته بودند. بدون چنین پایه‌ی سه بعدی، این ماده دو بعدی نمی‌توانست وجود داشته باشد تا اینکه دانش ساخت گرافین و بلورهای اتمی دوبعدی پایدار دیگر مانند تک لایه نیترید بروم خودنمایی کرد [۴]. این بلورها در روی یک زیر لایه غیر بلوری و در یک سوسپانسیون مایع [۱] و به‌صورت یک پوسته معلق ایجاد می‌شدند. این بلورهای دوبعدی به صورت پیوسته نبودند ولی ویژگی‌های بلوری زیادی را از خود نشان می‌دادند. بعدها مشاهده‌های بیشتر در مورد گرافین مشخص کرد که حامل‌های بار درون گرافین قادرند بدون هیچ‌گونه پراکندگی تا ۱۰۰ برابر فاصله بین اتمی حرکت کنند. این موضوع نشان‌دهنده نقص‌های بلوری کم این ماده است. سودمندی چنین درکی از وجود بلورهای نازک تک اتمی می‌تواند با نظریه لاندائو و پیترس سازگار شود. در واقع این بلورهای دو بعدی از طریق قرارگرفتن در حالت‌هایی با پایداری زیاد به‌دست می‌آیند [۵]. به‌دلیل اینکه آن‌ها از یک ساختار سه بعدی جدا شده‌اند و با در نظر گرفتن اندازه کوچکشان ($<<1\,mm$) و هم‌چنین داشتن پیوندهای قوی بین اتم‌ها، مطمئن هستیم که نوسان‌های گرمایی حتی در دماهای بالا نمی‌توانند در آن‌ها دررفتگی و یا ساختار بلوری نقص‌دار ایجاد کنند. درضمن این نوسان‌های گرمایی یک سری موج سطحی[3] را در این ماده به وجود می‌آورند، که باعث پایداری این بلورها می‌شود [۶]. هم‌چنین در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صفحه‌ی گرافین، با استفاده از پتانسیل بین اتمی برنر، تعداد کمینه‌ی اتم‌های کربن برای پایداری این صفحه، حدود ۶۰۰۰ اتم پیش‌بینی شده است [۷].

[1] Mermin
[2] Epitaxial growth
[3] Ripple

۱-۲) روش‌های ساخت گرافین

درتجربه اندازه و کیفیت گرافین ایجاد شده به روش‌های مورد استفاده برای تولید آن بستگی دارد. در ادامه به‌طور خلاصه به بعضی از روش‌های تولید گرافین اشاره و خوبی‌ها و بدی‌های این روش‌ها را توضیح می‌دهیم.

۱-۲-۱) روش برنشانی بخار شیمیایی (CVD)[1]

ساخت گرافین به روش CVD در سال ۲۰۰۹ معرفی شد. این برنشانی بر روی زیر لایه‌ای فلزی با سازوکار-های مختلفی انجام می‌شود. ضخامت این لایه فلزی بر روی ایجاد لایه‌های گرافین یکنواخت اثر زیادی می-گذارد. لایه‌ی نازک‌تر و یکنواخت‌تر گرافین بر روی زیر لایه‌ی نرم‌تر نیکل(Ni) ایجاد می‌شود. گرافینی که با این روش ایجاد می‌شود مساحت بزرگ،کیفیت بالا، نقص‌های کم و تعداد لایه‌های قابل کنترل دارد [۸].

۱-۲-۲) روش تراش دادن

یکی از جدیدترین و ساده‌ترین روش‌های تولید گرافین، روش تراش میکرومکانیکی[2] یا روش جدا کردن گرافین از گرافیت است. در این روش لایه‌های گرافین به وسیله‌ی یک نوار چسبنده ازگرافیتی که نظم بالایی دارد، لایه‌برداری می‌شود، و در روی یک زیر لایه SiO_2 برنشانی می‌شود و سپس با استفاده از مجموعه‌ای از فرآیندهای دیگر این زیرلایه جدا می‌شود.گرافین به‌وجود آمده از این روش کیفیت ساختاری و الکتریکی خوبی دارد ولی تولید فیلم‌های گرافینی با مساحت‌های کوچک و عدم مقیاس پذیری این صفحه‌ها از بدی‌های این روش به شمار می‌رود [۸].

۱-۲-۳) روش رشد روآراستی

گرافین را می‌توان با استفاده از گرمادهی[3] بلورSiC در دمای بالا در حدود ۲۰۰۰K و خلاء بسیار بالا تولیدکرد. گرمادهی روشی است که می‌تواند میکروساختارهای ماده را تغییر داده و باعث شودکه ویژگی‌هایی مانند کشش، سختی و انعطاف‌پذیری ماده تغییرکند. با جدا کردن گرمایی سیلیسیوم (Si) از لایه‌های بالایی ویفر SiC ساختار گرافین چند لایه‌ای به وجود می‌آیدکه شبیه گرافین عمل می‌کند.کیفیت و تعداد لایه‌های نمونه،

[1] Chemical vapor deposition(CVD)
[2] Micromechanical cleavage
[3] Annealing